542.65
B94u

F. Rose.

ANNALEN

DER

CHEMIE UND PHARMACIE.

CXLVIII. Bandes drittes Heft.

Ueber das Auswaschen der Niederschläge;

von *R. Bunsen.*

(Hierzu Tafel III.)

Niederschläge werden entweder durch Filtration oder durch Decantation ausgewaschen, indem man den Theil der Flüssigkeit, welcher vom Niederschlage nicht mechanisch zurückgehalten wird, im ersteren Falle durch Abtropfen, im letzteren durch Abgiefsen entfernt und, nachdem die Fällung jedesmal im aufgegossenen Wasser möglichst gleichförmig suspendirt worden, dieses Aufgiefsen so lange wiederholt, bis die durch Auswaschung zu entfernenden Substanzen in der vom Niederschlage zurückgehaltenen Flüssigkeit auf einen als verschwindend klein zu vernachlässigenden Bruchtheil verringert sind.

Nennt man v das Volumen des in der Flüssigkeit zu Boden gesunkenen oder nach dem Abtropfen auf dem Filter zurückgebliebenen wasserdurchtränkten Niederschlags, V das beim Auswaschen jedesmal aufgegossene Wasservolumen, n die Anzahl der Aufgiefsungen und $\frac{1}{a}$ den Bruch, welcher angiebt, der wievielteste Theil der ursprünglich im wasserdurchtränkten Niederschlage enthaltenen Verunreinigung nach n Aufgiefsungen noch übrig geblieben ist, so hat man

1. . . . . $\left(\frac{v}{v+V}\right)^{n} = \frac{1}{a}$

Ist ferner die Summe der zu n Aufgiefsungen verwandten Wasservolume W, also

2. . . . . $nV = W$, so ist

$$\left(1 + \frac{W}{nv}\right)^{n} = a \text{ oder}$$

3. . . . . $W = nv\left(\sqrt[n]{a} - 1\right)$.

Differenzirt man W nach n und setzt man die Differentialquotienten gleich 0, so ergiebt sich der Minimumwerth von W, wenn $n = \infty$

4. . . . . $W = v \log. nat. a.$

Niederschläge, wie man sie bei chemischen Analysen erhält, wird man immer als hinlänglich ausgewaschen betrachten können, wenn die darin vorhandene Verunreinigung bis auf $^1/_{100000}$ beseitigt ist. Setzt man daher $a = 100000$ und $v = 1$, so ergiebt sich aus Gleichung 4. als Grenzwerth des gesammten Wasservolumens, mit welchem ein Niederschlag bis auf $^1/_{100000}$ seiner Verunreinigung ausgewaschen werden kann, das elf und einhalbfache Volumen von demjenigen, welches der Niederschlag in der Flüssigkeit, worin er sich befindet, einnimmt. Diesem Minimum des Waschwassers nähert man sich um so mehr, je gröfser die Zahl der Auswaschungen und je kleiner mithin die dabei jedesmal aufgegossene Wassermenge ist.

Da eine der erheblichsten Fehlerquellen bei analytischen Arbeiten entweder im unvollkommenen oder im zu lange fortgesetzten Auswaschen der Niederschläge liegt, so ist es von Wichtigkeit, sich jeden Augenblick von dem Fortgange der Auswaschung Rechenschaft geben zu können. Wendet man zu jedem Aufgufs dasselbe Flüssigkeitsvolumen an und schätzt man das Wievielfache die aufgegossene Flüssigkeit

542.65
B94u

von dem Volumen des darin zu Boden gesunkenen oder nach Abtropfung auf dem Filter zurückbleibenden Niederschlags beträgt, so findet man aus der nachstehenden, mit Hülfe der oben gegebenen Formeln berechneten Tabelle für diese in Columne I. verzeichneten Vielfachen $\frac{V}{v}$ in Columne II. die Anzahl der Aufgüsse, welche nöthig sind, um die Verunreinigung des Niederschlags bis auf $^1/_{100000}$, $^1/_{50000}$, $^1/_{20000}$, $^1/_{0000}$ zu verringern und in Col: III. das Gesammtvolumen des von sämmtlichen Aufgüssen herrührenden Waschwassers.

Auswaschung auf 1/100000			Auswaschung auf 1/50000			Auswaschung auf 1/20000			Auswaschung auf 1/10000		
I.	II.	III.	I.	II.	III.	I.	II.	III.	I.	II.	III.
V/v	n	W	V/v	n	W	V/v	n	W	V/v	n	W
0,5	28,4	14,2	0,5	26,7	13,3	0,5	24,4	12,2	0,5	22,7	11,4
1	16,6	16,6	1	15,6	15,6	1	14,3	14,3	1	13,3	13,3
2	10,5	21,0	2	9,8	19,7	2	9,0	18,0	2	8,4	16,8
3	8,3	24,9	3	7,8	23,4	3	7,1	21,4	3	6,6	19,9
4	7,1	28,6	4	6,7	26,9	4	6,1	24,6	4	5,7	22,9
5	6,4	32,1	5	6,0	30,2	5	5,5	27,6	5	5,1	25,7
6	5,9	35,5	6	5,6	33,4	6	5,1	30,5	6	4,7	28,4
7	5,5	38,8	7	5,2	36,4	7	4,8	33,3	7	4,4	31,0
8	5,2	42,0	8	4,9	39,4	8	4,5	36,1	8	4,2	33,5
9	5,0	45,0	9	4,7	42,3	9	4,3	38,7	9	4,0	36,0
10	4,8	48,0	10	4,5	45,1	10	4,1	41,3	10	3,8	38,4
11	4,6	51,0	11	4,4	47,9	11	4,0	43,8	11	3,7	40,8
12	4,5	53,9	12	4,2	50,6	12	3,9	46,3	12	3,6	43,1
13	4,4	56,4	13	4,1	53,3	13	3,8	48,8	13	3,5	45,4
14	4,2	59,4	14	4,0	55,8	14	3,7	51,1	14	3,4	47,5
15	4,2	62,3	15	3,9	58,5	15	3,6	53,6	15	3,3	49,8
16	4,1	65,0	16	3,8	61,1	16	3,5	56,0	16	3,3	53,0
17	4,0	67,8	17	3,7	63,6	17	3,4	58,3	17	3,2	54,2
18	3,9	70,4	18	3,7	66,1	18	3,4	60,5	18	3,1	56,3
19	3,8	74,3	19	3,6	68,6	19	3,3	62,8	19	3,1	58,4

Handelt es sich um Decantationen im Becherglase, so geschieht die Volumenschätzung des Niederschlags und der Flüssigkeit durch einen an das Glas gehaltenen Papierstreifen,

auf welchen man die Höhe des Niederschlags und der darüberstehenden Flüssigkeit anmerkt. Wird der Papierstreifen so zusammengelegt, dafs jede einzelne Einfalzung die auf den Streifen angemerkte Höhe des Niederschlags hat, so giebt die Zahl der Einfalzungen weniger 1 das Argument in Columne I. für die Zahl der vorzunehmenden Auswaschungen in Columne II. Bei Auswaschungen im Trichter wendet man Filter an, deren Inhalt ein für allemal mit der Burette ausgemessen und neben dem Aschengehalt der Filter notirt ist. Hat man den Niederschlag auf's Filter gebracht und abtropfen lassen, so mifst man mit einer kleinen graduirten Spritzflasche die zur Anfüllung des den Niederschlag enthaltenden Filters nöthige Wassermenge $\mathfrak{v}$. Betrug der Inhalt des leeren Filters $\mathfrak{V}$, so giebt $\frac{\mathfrak{v}}{\mathfrak{V}-\mathfrak{v}} = \frac{V}{v}$ in Columne I. das Argument für die in Columne II. angegebene Anzahl der zur geforderten Auswaschung nöthigen Aufgüsse.

Ich ziehe den Gebrauch dieser Tabelle der üblichen Prüfung des Waschwassers durch Verdampfen auf einem Platinblech bei weitem vor, da diese letztere Prüfung nur bei fast ganz unlöslichen Fällungen ein untrügliches Kennzeichen der vollendeten Auswaschung gewährt, bei etwas löslicheren aber illusorisch ist.

Die auf das Filtriren bei dem bisherigen Verfahren zu verwendende Zeit ist eine so lange, und die dazu nöthige Menge der Waschwasser eine so grofse, dafs sich das Bedürfnifs einer Vereinfachung dieser bei analytischen Arbeiten immerwährend wiederkehrenden Operation im hohen Grade fühlbar macht. Folgende Methode, welche sich nicht auf eine Verdünnung, sondern auf eine Verdrängung der die zu beseitigenden Stoffe enthaltenden Lösung stützt, scheint mir alle Bedingungen in sich zu vereinigen, diesem Bedürfnisse abzuhelfen.

Die Schnelligkeit des Filtrirens hängt unter übrigens gleichen Umständen von der Differenz ab, welche zwischen den Drucken an der unteren und oberen Fläche der filtrirenden Flüssigkeit herrscht. Besteht das Filter aus einer sehr festen Substanz, deren Poren durch Druck und andere Einflüsse nicht verändert werden, so ist das Volumen der in der Zeiteinheit durchfiltrirten Flüssigkeit jener Druckdifferenz nahezu proportional, wie die folgenden Versuche mit reinem Wasser und einem Filter zeigen, das aus einer dünnen Platte von künstlichem Bimsstein hergestellt war. Der Trichter, welcher die luftdicht eingesetzte Bimsteinplatte enthielt, bestand aus einem graduirten cylindrischen Glasgefäfs, dessen Stiel durch einen luftdicht schliefsenden Caoutchoucpfropf in einen grofsen dickwandigen Glaskolben mündete. In diesem Glaskolben wurden durch Luftverdünnung nach einem Verfahren, auf das ich bei einer anderen Gelegenheit zurückkommen werde, die constanten, in Quecksilberhöhe gemessenen Druckdifferenzen p hergestellt und für jedes p die Zeit t in Secunden beobachtet, welches ein gleiches Volumen Wasser zur Filtration erforderte. Der Versuch gab :

I.

p	t	pt
$0^m,179$	19,7″	15,6
$0^m,190$	81,0″	14,9
$0^m,282$	52,9″	15,4
$0^m,472$	33,0″	16,4.

Bei Filtrationen, wie sie nach dem bisher üblichen Verfahren bei analytischen Arbeiten vorkommen, pflegt p durchschnittlich nicht mehr als $0^m,004$ bis $0^m,008$ zu betragen. Man kann aus der Kleinheit dieser der Schnelligkeit des Filtrirens proportionalen Druckdifferenz ermessen, welche Vortheile es mit sich bringen würde, wenn es gelänge, diese Druckdifferenz in einfacher und praktisch leicht ausführbarer Weise bis zu *einer* Atmosphäre, also bis auf

das Ein- bis Zweihundertfache zu steigern, ohne Gefahr zu laufen, die Papierfilter, die sich bei der chemischen Analyse nicht entbehren lassen, zu zerreifsen. Die Lösung dieser Aufgabe gelingt sehr einfach und leicht, indem man die gewöhnlichen Glastrichter so einrichtet, dafs das Filter der Trichterwandung bis in die äufserste Spitze des Trichterconus hinein vollkommen anliegend gemacht werden kann. Man wählt zu diesem Zwecke einen Glastrichter aus, dessen in einem Winkel von 60 oder nahezu 60 Grad geneigte Wandflächen frei von Unebenheiten und Ausbauchungen sind, und bringt in denselben einen zweiten, äufserst dünnwandigen Platintrichter, dessen Wände auf das Genaueste dieselbe Neigung besitzen, wie der Glastrichter. Ein gewöhnliches Papierfilter, welches man sorgfältig in üblicher Weise dergestalt in diesen Trichter gebracht hat, dafs es nach der Benetzung der Wandflächen überall anliegt, ohne Luftblasen unter dem Papier zu zeigen, trägt, wenn es mit Flüssigkeit gefüllt ist, den Druck einer, selbst mehrerer Atmosphären, ohne jemals zu zerreifsen.

Den kleinen Platintrichter fertigt man sich leicht aus einem dünnen Platinblech auf folgende Weise : Man lackt in den sorgfältig ausgewählten Glastrichter ein *den Wänden genau anliegendes* Filter von Schreibpapier an seinem oberen Rande mit einigen Siegellacktropfen fest, durchtränkt dasselbe mit Oel und giefst es mit Gypsbrei, in den, so lange er noch flüssig ist, eine kleine Handhabe gesteckt wird, aus. Nach einigen Stunden läfst sich der von dem geölten Papier umgebene, dem Trichter genau entsprechende Gypsconus an der Handhabe herausnehmen. Derselbe wird nun mit seiner abermals aufsen geölten Papierhülle in ein 4 bis 5 Centimeter hohes, mit Gypsbrei ausgefülltes Tiegelchen gesteckt, nach dem Erhärten des Gypsbreies wieder entfernt und alles den Gypsgüssen anhängende Papier abgenommen und nöthigen-

falls durch Abreiben mit dem Finger beseitigt. Man erhält auf diese Weise einen massiven Conus und einen Hohlconus, die genau in einander passen und dem Neigungswinkel der Wände des Glastrichters auf das Vollkommenste entsprechen. Fig. 1 (Taf. III) stellt diese Gypsabgüsse dar. Um mit Hülfe derselben das Platintrichterchen anzufertigen, schneidet man das Fig. 2 in natürlicher Gröfse abgebildete Stück Platinblech, von dem 1 Quadratcentimeter ungefähr 0,154 Grm. wiegt, aus und macht mit der Scheere vom Centrum a aus senkrecht auf die Sehne c d den Einschnitt a b. Nachdem das Platinblech durch Ausglühen in einer Lampenflamme weich gemacht, legt man den massiven Gypsconus so an dasselbe, dafs dessen Spitze sich bei a befindet, drückt den Lappen a b d der Gypsfläche genau an und wickelt den übrigen Theil des Platinblechs so dicht als möglich anschliefsend ebenfalls um den Conus. Man vollendet die richtige Form, indem man das Trichterchen nach dem abermaligen Ausglühen dem Gypsconus wieder mit der Hand anschmiegt und diesen mit dem darauf steckenden Platintrichter in den Hohlconus unter festem Andrücken eindreht.

Der Platintrichter, welcher in seiner Spitze keine Licht durchlassende Oeffnung zeigen darf, besitzt schon ohne alle Löthung eine solche Festigkeit, dafs man ihn unmittelbar zu allen Zwecken benutzen kann. Von noch gröfserer Festigkeit erhält man ihn, wenn man das übereinanderliegende Platinblech an einer einzigen Stelle des Randes mit einem Körnchen Gold und Borax aneinander löthet. Hat sich die Gestalt dabei etwas verändert, so stellt man sie durch nochmaliges Eindrehen des Trichterchens in die Gypsform wieder her. Beim Gebrauch wird der Platintrichter in die Spitze des Glastrichters gebracht, das Papierfilter ganz in gewöhnlicher Weise trocken eingesetzt, nach dem Befeuchten durch Andrücken mit dem Finger von Luftblasen befreit und zum

vollständigen Anliegen gebracht. Die so eingesetzten Filter ertragen, wenn man sie mit einer Flüssigkeit gefüllt hat, den vollen Druck einer ganzen Atmosphäre, ohne jemals zu zerreifsen, und der Zwischenraum, welchen die dicht übereinander liegenden Wände des Platintrichterchens lassen, reicht vollkommen hin, einem kräftigen continuirlichen Wasserstrahl Durchgang zu gestatten.

Um Druckdifferenzen bis zu einer Atmosphäre erzeugen zu können filtrirt man nicht im Becherglase, sondern in starkwandigen Glaskolben *), die mit einem doppelt durchbohrten Caoutchoucpfropf verschlossen werden. In die eine Durchbohrung Fig. 3 wird der Trichter 5 *bis 8 Centimeter tief* mit seinem Stiel eingesenkt, von der anderen geht ein ebenfalls luftdicht *unmittelbar unter dem Pfropfen mündendes*, auf beiden Seiten offenes Glasrohr aus, auf welches man zur Herstellung der Druckdifferenz den Schlauch der gleich zu beschreibenden Wasserluftpumpe Fig. 4 steckt. Die Filtrirkolben stellt man in den Becher von Blech oder Porcellan Fig. 3, dessen conische Verengung innen mit drei dicken abwärts laufenden Tuchlappen oder Caoutchoucstreifen beklebt ist. Diese Aufstellung hat vor jeder anderen Haltervorrichtung den Vorzug, dafs in ein und denselben Becher verschieden grofse Kolben von 0,5 bis 2,5 Liter Inhalt gleich feststehen, dafs man durch Auflegen eines Tuches auf die Bechermündung vor den Folgen von Explosionen, welche durch unkundige und nachlässige Handhabung des Apparates entstehen könnten, geschützt bleibt.

Um die Druckdifferenz zum Filtriren hervorzubringen, kann man sich keiner der gebräuchlichen Luftpumpen, nament-

*) Diese Filtrirkolben müssen bedeutend dickwandiger sein, als die gewöhnlichen Kochkolben, um vor dem Zerbrechen durch Luftdruck gesichert zu sein.

lich nicht der Quecksilberluftpumpe bedienen, da in den zu filtrirenden Flüssigkeiten nicht selten Chlor, schweflige Säure, Schwefelwasserstoff und andere Substanzen enthalten sind, welche die aus Metall bestehenden Theile des Apparates zerstören würden. Ich wende daher eine nach dem Principe der Sprengel'schen Quecksilberluftpumpe construirte gläserne Wasserluftpumpe an, die, wie ich glaube, für alle chemischen Zwecke jedem anderen Luftverdünnungsapparate vorzuziehen ist, in so weit es genügt, die Verdünnungen nicht weiter als bis auf 6 bis 12 Millimeter Quecksilberdruck zu treiben. Taf. III, Fig. 4 zeigt die Einrichtung dieser Pumpe: Durch Oeffnen des Quetschhahns a gelangt das Wasser der Wasserleitung l in das erweiterte Glasgefäfs b und fliefst durch das 8 Millimeter weite Bleirohr c ab. Dieses Bleirohr ist bis auf den Boden eines 30 bis 40 Fufs entfernten, auf dem Hofe des Laboratoriums befindlichen 36 Fufs tiefen Senklochs geleitet. Das in das Gefäfs b luftdicht eingeschmolzene Rohr d reicht bis in das untere Ende des weiteren Rohres b und hat unten eine feine Oeffnung. Die obere Fortsetzung des Rohres d hat bei d, ein Seitenrohr, an dem sich das Quecksilbermanometer befindet und ist bei d_2 mit einem dickwandigen engen Caoutchoucrohr versehen, das man mit dem Gefäfse, welches luftleer gemacht werden soll, durch Aufstecken auf das verjüngt zulaufende Rohr k verbindet. Zwischen der Luftpumpe und dem luftleer zu machenden Gefäfse befindet sich der kleine gläserne Behälter f eingeschaltet, um darin, wenn man heifses Wasser zum Auswaschen benutzt, mit übergehende Wasserdämpfe zurückzuhalten. Alle am Apparate befindlichen Caoutchoucverbindungen bestehen aus *sehr* dickwandigen Röhren mit nur grashalmdicken Oeffnungen. Die ganze Vorrichtung ist auf ein in der Wand befestigtes Brett so angeschraubt, dafs zwischen je zwei Caoutchoucverbindungen niemals mehr als

eine Anschraubung stattfindet, um zu verhindern, dafs die Glasröhren durch Verziehen des Brettes sich spannen und in Folge dessen zerbrechen. Läfst man das Wasser der Wasserleitung durch Oeffnen des Quetschhahns a bei c abfliefsen, so saugt die mehr als 30 Fufs hohe hängend abfliefsende Wassersäule die Luft aus der freien von Wasser umgebenen Oeffnung des Rohres d auf und führt sie in Form eines Strahls von Luftblasen mit sich fort. Bei voller Geschwindigkeit des Wasserabflusses gelingt es selbst durch eine 40 Fufs lange Wassersäule nicht, eine erhebliche Luftverdünnung zu erzeugen, weil die mit der Geschwindigkeit in einer raschen Progression wachsende Reibung, welche das Wasser an den Wänden des Bleirohres erleidet, gleich einem Gegendrucke wirkt. Es ist daher noch ein zweiter Quetschhahn bei g angebracht, mit dem man den Wasserzuflufs ein für allemal so regulirt, dafs diese Reibung durch langsameren Abflufs des Wassers hinlänglich verringert ist, um bei völliger Oeffnung des Hahnes a das Maximum der Luftverdünnung zu gestatten. Ein solcher ein für allemal mittelst des Hahnes g gut regulirter Apparat pumpt in verhältnifsmäfsig sehr kurzer Zeit beliebig grofse Gefäfse genau bis zu dem Quecksilberdruck aus, welcher derjenigen Wasserdampftension gleich ist, die der Temperatur des in der Wasserleitung befindlichen Wassers entspricht. Dieser Druck beträgt bei den in meinem Laboratorium befindlichen, zum Filtriren benutzten sechs Luftpumpen nicht mehr als ungefähr 7 Millimeter im Winter und 10 Millimeter im Sommer. Die Filtration geschieht auf folgende Weise. Der in dem Becher stehende Glaskolben Fig. 3 wird durch Aufstecken des Schlauches h auf das etwas zugespitzte Rohr k mit der Luftpumpe verbunden, nachdem man zuvor den Hahn a geöffnet und das vollkommen an der Trichterwandung anliegende befeuchtete Filter mit Flüssigkeit gefüllt hat. Die über dem Niederschlage befindliche,

aus dem Becherglase wie gewöhnlich zuerst aufgegossene klare Flüssigkeit läuft schon nach wenigen Augenblicken in einen continuirlichen Strahl ab, so schnell oft, dafs man mit dem Nachgiefsen zu eilen hat, um das Filter stets vollgefüllt zu erhalten, was so viel als möglich geschehen mufs. Ist die Fällung übergespült, so geht der Wasserstrahl nach und nach in einen Tropfenstrahl über, während das Manometer allmälig nicht selten bis zu einem ganzen Atmosphärendruck steigt. Man kann das Filter, und diefs ist selbst zu empfehlen, bis auf ein Millimeter unter den Rand mit Niederschlag anfüllen; letzterer wird sehr bald durch den hohen bei der Filtration wirkenden Druck zu einer dünnen Lage zusammengepreſst und dabei von Sprüngen durchzogen. Sobald die Flüssigkeit abgetropft ist und die ersten Spuren der Sprünge sichtbar werden, ist der Niederschlag so fest an das Filterpapier angesogen, dafs er von vorsichtig zugegossenem Wasser nicht mehr aufgerührt wird. Die Auswaschungen vollführt man dadurch, dafs man die Trichter bis ein Centimeter hoch *über* den Filterrand mit vorsichtig von der Seite zugegossenem Wasser anfüllt, wozu man sich keiner Spritzflaschen, sondern eines kleinen Gefäfses mit offenem Ausgufs bedient. Ist die Auswaschung nach einer bis vier solcher Auffüllungen und die Abtropfung nach einigen Minuten vollendet, so läfst sich das in Folge der Auspressung unter hohem Druck schon halbtrockene Filter sogleich aus dem Trichter nehmen und ohne weiteres Trocknen mit dem darauf befindlichen Niederschlage im Tiegel glühen, wenn man dabei die weiter unten angegebenen Vorsichtsmafsregeln beobachtet.

Wären Papierfilter mit den darauf befindlichen Niederschlägen in Beziehung auf Porosität so unveränderlich, wie ein Bimssteinfilter, so würde den oben mitgetheilten Versuchen zufolge nach dem alten Filtrirverfahren einerseits und nach

dem neuen andererseits die zum Filtriren nöthige Zeit sich umgekehrt verhalten, wie die in beiden Fällen in Betracht kommenden Druckdifferenzen, also für den Fall, dafs man mit vollem Druck der Wasserluftpumpe arbeitet, etwa wie 740 zu 6, d. h. ein Niederschlag, dessen Auswaschung nach dem alten Verfahren eine Stunde Zeit erforderte, würde in höchstens 30 Secunden ausgewaschen sein. Hat man auf Bimssteinfiltern, wie sie weiter unten beschrieben werden sollen, Krystalle von Mutterlauge zu befreien, also z. B. krystallisirte Chromsäure mit concentrirter Schwefelsäure und rauchender Salpetersäure auszuwaschen, so nimmt in der That das Filtriren kaum eine längere Zeit in Anspruch, als man zum langsamen Uebergiefsen von Füssigkeiten aus einem Gefäfs in das andere nöthig hat.

Bei Papierfiltern und Niederschlägen, welche die Filterporen verstopfen, läfst sich eine so ungewöhnliche Beschleunigung nicht mehr erwarten. Welche Ersparung an Zeit und Arbeit aber selbst dann noch unter den allerungünstigsten Umständen erreicht wird, mag folgendes Beispiel zeigen, zu dem ich den Niederschlag des Chromoxydhydrats gewählt habe, weil er zu denen gehört, welche sich am schwierigsten auswaschen lassen. Die zu den Versuchen benutzten, durch Behandeln von reinem chromsaurem Kali mit rauchender Salzsäure dargestellten Chromchloridlösungen wurden unter den bekannten Vorsichtsmafsregeln mit Ammoniak gefällt und waren sämmtlich in einem Mefsgefäfs auf die Weise abgemessen, dafs ihr Gehalt an Chromoxyd bis auf eine Unsicherheit von höchstens 0,0001 Grm. verbürgt war. Das Flüssigkeitsvolumen, die Menge des zur Fällung verwandten Ammoniaks, die Zeit des Kochens und Absetzens, die Neigung der Trichterwände und die Gröfse des Filters war bei allen Versuchen genau dieselbe. Sämmtliche Niederschläge wurden mit kochendem Wasser ausgewaschen, nach der Filter-

verbrennung noch einige Minuten mit der Glasbläserlampe erhitzt, der Platintiegel durch eine gleich schwere Platinmasse bei der Wägung tarirt und die Ruhelage des Wagebalkens durch Schwingungen bestimmt.

Zunächst wurde versucht einen der Niederschläge auf gewöhnliche Weise zu filtriren. $\frac{V}{v}$ war gleich 2 und daher nach der Tabelle 8,4 Aufgüsse erforderlich, um eine Auswachsung bis auf $\frac{1}{10000}$ zu erhalten. Es ergaben sich folgende Zeiten.

Ueberspülen aus dem Becherglase und Abtropfenlassen	40′
Erster Aufguſs und Ablauf	48′
Zweiter Aufguſs und Ablauf	70′
Dritter Aufguſs und Ablauf	80′
Gesammtzeit des Auswaschens . .	238′.

Der Versuch muſste schon bei dieser dritten Auswaschung aufgegeben werden, da die Flüssigkeit anfing trübe durchs Filter zu laufen. Ein zweiter Versuch miſslang aus demselben Grunde.

Es wurde darauf eine Auswaschung mit Decantation durch ein Filter versucht. Das Volumen des jedesmal aufgegossenen Wassers betrug das siebenfache Volumen des Niederschlags, der 30 Cubikcentimeter in der Flüssigkeit nach dem Absetzen einnahm. $\frac{V}{v}$ war daher 7 und die nöthige Zahl der Auswaschungen, um die Verunreinigungen auf $\frac{1}{50000}$ herabzubringen, 5,2. Die Zeiten waren folgende :

II.

Erster Aufguſs abgesetzt und abfiltrirt . .	15′
Zweiter Aufguſs abgesetzt und abfiltrirt .	12′
Dritter Aufguſs abgesetzt und abfiltrirt . .	18′
Vierter Aufguſs abgesetzt und abfiltrirt .	15′
Fünfter Aufguſs abgesetzt und abfiltrirt .	18′
Ueberspülen aus dem Becherglase . .	30′
Gesammtzeit des Auswaschens . .	108′.
Gewicht des Niederschlags . . .	0,2458 Grm.
Menge des Waschwassers n V . . .	1050 CC.

III.

Bei Wiederholung des Versuchs mit siebenmaliger Auswaschung unter sonst gleichen Umständen ergab sich :

Gesammtzeit des Auswaschens . .	140′
Gewicht des Niederschlags . . .	0,2452 Grm.
Waschwasser	1200 CC.

IV.

Eine zehnmalige Auswaschung ergab :

Gesammtzeit der Auswaschung . .	180′
Gewicht des Niederschlags . . .	0,2443 Grm.
Waschwasser	1750 CC.

Die Filtration mit Platinconus und Wasserluftpumpe lieferte dagegen folgendes Ergebnifs :

V.

Ueberspülen aus dem Becherglase mit 17 CC. Wasser und Abtropfenlassen . .	6′
Erster Aufgufs mit 25 CC. Wasser . .	2′
Zweiter Aufgufs mit 25 CC. Wasser . .	3′
Dritter Aufgufs mit 25 CC. Wasser . .	2′
Vierter Aufgufs mit 25 CC. Wasser . .	2′
Fünfter Aufgufs mit 25 CC. Wasser . .	2′
Niederschlag trocken gesogen . . .	2′
Gesammtzeit des Auswaschens .	19′
Gewicht des Niederschlags . . .	0,2435 Grm.
Menge des Waschwassers	142 CC.
Manometer stieg auf	0^m,576 Quecksilberdruck.

VI.

Ueberspülen aus dem Becherglase mit 18 CC. Wasser und Abtropfenlassen .	8′
Erster Aufgufs mit 25 CC. Wasser . .	4′
Zweiter Aufgufs mit 25 CC. Wasser . .	5′
Dritter Aufgufs mit 25 CC. Wasser . .	5′
Vierter Aufgufs mit 25 CC. Wasser . .	5′
Niederschlag trocken gesogen . . .	1′
Gesammtzeit des Auswaschens .	28′

Gewicht des Niederschlags . . 0,2434 Grm.
Menge des Waschwassers . . . . 118 CC.
Manometer stieg auf . . . . 0m,600 Quecksilberdruck.

VII.

Ueberspülen mit 20 CC. Wasser und Ablaufenlassen . . . . . 4′
Erster Aufgufs mit 25 CC. Wasser . . 3′
Zweiter Aufgufs mit 25 CC. Wasser . . 3′
Dritter Aufgufs mit 25 CC. Wasser . . 3′
Niederschlag trocken gesogen . . . 3′
Gesammtzeit des Auswaschens . 16′
Gewicht des Niederschlags . . 0,2432 Grm.
Menge des Waschwassers . . . . 95 CC.
Manometer stieg auf . . . . 0m,584 Quecksilberdruck.

VIII.

Ueberspülen mit 25 CC. Wasser und Ablaufenlassen . . . . . 8′
Erster Aufgufs mit 25 CC. Wasser . . 5′
Zweiter Aufgufs mit 25 CC. Wasser . . 5′
Niederschlag trocken gesogen . . . 3′
Gesammtzeit des Auswaschens . 21′
Gewicht des Niederschlags . . . 0,2435 Grm.
Menge des Waschwassers . . . . 72 CC.
Manometer stieg auf . . . . 0m,593 Quecksilberdruck.

IX.

Ueberspülen mit 15 CC. Wasser und Ablaufenlassen . . . . . 7′
Einziger Aufgufs . . . . . 3′
Niederschlag trocken gesogen . . . 2′
Gesammtzeit des Auswaschens . 12′
Gewicht des Niederschlags . . . 0,2439 Grm.
Menge des Waschwassers . . . . 41 CC.
Manometer stieg auf . . . . 0m,572 Quecksilberdruck.

X.

Ueberspülen mit 13 CC. Wasser und Ablaufenlassen	5′
Einziger Aufguſs mit 26 CC. Wasser . .	8′
Niederschlag trocken gesogen . . .	1′
Gesammtzeit des Auswaschens .	14′
Gewicht des Niederschlags . . .	0,2439 Grm.
Menge des Waschwassers	39 CC.
Manometer stieg auf . . . . ,	0^{m},530 Quecksilberdruck.

Durch Auswaschen mittelst Decantation nach dem gewöhnlichen Verfahren wurde mithin an Chromoxyd gefunden :

II. 0,2458 Grm. durch 5 maliges Aufgieſsen auf $\frac{1}{50000}$ ausgewaschen.

III. 0,2452 Grm. durch 7 maliges Aufgieſsen auf $\frac{1}{200000}$ ausgewaschen.

IV. 0,2443 Grm. d. 10 maliges Aufgieſsen auf $\frac{1}{100000000}$ ausgewaschen.

0,2451 Grm. im Mittel.

Durch Auswaschen mittelst der Wasserluftpumpe :

V. 0,2435 Grm. durch 5 maliges Aufgieſsen ausgewaschen.
VI. 0,2434 Grm. durch 4 maliges Aufgieſsen ausgewaschen.
VII. 0,2432 Grm. durch 3 maliges Aufgieſsen ausgewaschen.
VIII. 0,2435 Grm. durch 2 maliges Aufgieſsen ausgewaschen.
IX. 0,2439 Grm. durch 1 maliges Aufgieſsen ausgewaschen.
X. 0,2439 Grm. durch 1 maliges Aufgieſsen ausgewaschen.

0,2436 Grm. im Mittel.

Die Auswaschungen mit der Wasserluftpumpe gaben als wahrscheinlichsten Werth des in den Lösungen enthaltenen Chromoxyds 0,2435 Grm.; die Auswaschungen nach dem alten Verfahren durch Decantation den etwas höheren 0,2451 Grm. Dieser Ueberschuſs von 1,5 Milligramm zeigt, daſs die Adhäsion der Salzlösung am Niederschlage und am Filterpapier, nach dem neuen Verfahren des Verdrängens und Auspressens, bei höherem Druck besser überwunden wird, als bei dem bisher üblichen Auswaschen durch bloſse Verdünnung, und daſs mithin das neue Verfahren ein vollständigeres Auswaschen

bewirkt, als das alte. Das alte Verfahren der Decantation erfordert bei einer Auswaschung bis auf $^1/_{50000}$ 108 Minuten und 1050 CC. Waschwasser, das neue dagegen nur 12 bis 14 Minuten und dabei nicht mehr als 39 bis 41 CC. Waschwasser.

Wollte man einen wie gewöhnlich filtrirten Niederschlag unmittelbar nach der Abtropfung sogleich im Platintiegel erhitzen, so würde ein Verspritzen desselben unvermeidlich sein. Man hat sich daher bisher genöthigt gesehen, die Filter mit der darin befindlichen Substanz vor der Behandlung im Platintiegel zu trocknen. Bei Chromoxydhydrat, dessen Menge 0,2436 Grm. wasserfreiem Chromoxyd entspricht, beträgt die Zeit dieses Trocknens, selbst wenn man die Erhitzung im Wasserbade bei 100° C. bewirkt, nicht weniger als 5 Stunden; dabei ist das Uebertragen des trockenen Niederschlags in den Platintiegel, das Veraschen des Filters und das allmälige Anwärmen und Glühen höchst mühsam, zeitraubend und lästig. Alle diese Weitläufigkeiten fallen bei der Filtration unter hohem Druck hinweg. Die Niederschläge befinden sich nach ein bis fünf Minuten langem Verweilen auf dem Filter sogleich in einem solchen Zustande der Trockenheit, wie er sonst nur durch sechs- bis achtstündiges Erwärmen in einem Trockenraum herbeigeführt wird und können sogleich mit dem Filter im Platin- oder Porcellantiegel ohne alle Gefahr des Verspritzens geglüht werden, wobei sich die auffallende aber leicht erklärliche Erscheinung zeigt, dafs die Verbrennung des Papiers ohne Flamme, ohne Rauch und ohne Funkensprühen erfolgt, wenn man auf folgende Weise verfährt: die nicht mit dem Niederschlage in Berührung gekommene Hälfte des Filters wird um den in der anderen Hälfte befindlichen Niederschlag in der Art fest herumgewickelt, dafs der Niederschlag von einer vier- bis sechsfachen Lage reinen Papiers umgeben ist. Man bringt denselben in den schräg über der Lampe auf dem Drahtdreifufs

liegenden Platin- oder Porcellantiegel, drückt ihn mit dem Finger etwas auf der Tiegelfläche an, lehnt den Deckel in bekannter Weise schräg an den Tiegelrand und beginnt die Erhitzung, wo der Deckel den Rand des offenen Tiegels berührt. Ob die Flamme richtige Gröfse und Stellung hat, erkennt man daran, dafs die Verkohlung des Filters ruhig ohne Flamme und namhafte Rauchbildung vor sich geht. Schreitet die Verkohlung nur noch langsam oder gar nicht mehr fort, so rückt man die Flamme ein wenig nach dem Boden des Tiegels hin. Ist der Niederschlag nach einiger Zeit nur noch von einer Kohlenhülle umgeben, welche genau die Gestalt des ursprünglichen Filters, nur im verkleinerten Mafsstabe, beibehält, so bringt man den ganzen vom Niederschlage eingenommenen Theil des stets offen erhaltenen Tiegels zum starken Glühen, bis auch die Kohlenhülle verbrannt und in eine weifse Aschenhülle verwandelt ist. Diese Verbrennungen gehen so ruhig vor sich, dafs die den Niederschlag umhüllende Asche noch genau bis auf die kleinsten Falten die ursprüngliche Gestalt des Papierfilters besitzt. Zeigt die Asche an einzelnen Stellen noch eine dunkele Färbung, so reicht schon eine wenige Minuten lange Glühung vor der Glasbläserlampe aus, dieselbe zum Verschwinden zu bringen. Diese Art der Filterverbrennung ist äufserst sicher und bequem; man hat nur Anfangs wenig Aufmerksamkeit auf das langsame Verkohlen des Papiers zu verwenden und kann den weiteren Verlauf der Operation ganz sich selbst überlassen.

Schleimige, pulverige, sandige und krystallinische Niederschläge, wie Thonerdehydrat, oxalsaurer Kalk, schwefelsaurer Baryt, Kieselerde, phosphorsaure Ammoniak-Magnesia u. s. w. lassen sich mit gleicher Leichtigkeit auf diese Art behandeln, so dafs auch in dieser Beziehung die Arbeit im Vergleich mit dem bisher üblichen Verfahren bedeutend abgekürzt und vereinfacht wird.

Aus dem Vorhergehenden ergiebt sich, dafs die zum Filtriren und Trocknen der in Betracht gezogenen Niederschläge nöthige Zeit, welche nach dem alten Verfahren gegen 7 Stunden beträgt, durch das neue auf 13 Minuten verkürzt wird. Diese Zeitersparung ist für Niederschläge, die sich weniger schwierig als Chromoxydhydrat filtriren lassen, noch verhältnifsmäfsig gröfser. Namentlich ist diefs bei geringen Fällungen der Fall, die in grofsen Flüssigkeitsmengen suspendirt sind. Unter diesen Umständen läuft die klare, über dem Bodensatz stehende Flüssigkeit in Gestalt eines starken Strahles so schnell ab, dafs man dem Ablaufe mit dem Nachgiefsen kaum folgen kann und die ganze Operation nicht viel mehr Zeit erfordert, als das Uebergiefsen von Flüssigkeiten aus einem Gefäfse in das andere. Dabei geht die Filtration durch das kleinste Filter eben so schnell vor sich als durch ein sehr grofses. Die Vortheile reichen aber noch weiter: die zur völligen Auswaschung nöthige höchst geringe Wassermenge macht die lästigen und Zeit raubenden Abdampfungen entbehrlich, welche unvermeidlich sind, um die durch die übliche Art des Filtrirens übermäfsig verdünnten Flüssigkeiten in der zur weiteren Bearbeitung geeigneten Concentration wiederherzustellen. Alle Verunreinigungen, welche sonst bei diesen Concentrationen aus der Substanz der Abdampfungsgefäfse in die Flüssigkeiten der Analyse gelangen, bleiben bei dem neuen Verfahren ganz ausgeschlossen; auf der anderen Seite werden die Verluste, welche aus der geringen Löslichkeit der meisten Niederschläge entspringen, in Folge der ungewöhnlich kleinen zum Auswaschen nöthigen Wassermengen auf ein Minimum reducirt. Handelte es sich z. B. um die Analyse eines chromsauren Alkali's, dessen Chromsäuregehalt der bei den oben mitgetheilten Versuchen gefundenen Menge Chromoxyd (0,2436 Grm.) entsprechen mag, so würde zur Bestimmung des Alkali's nach dem gewöhnlichen

Verfahren eine Abdampfung von ungefähr 1050 CC., nach dem neuen Verfahren dagegen nur eine solche von 40 CC. Waschwasser nöthig sein. Nun verdampfen auf den besten Wasserbädern mit constantem Wasserniveau, wie ich sie in meinem Laboratorium benutzen lasse, in einer Porcellanschale unter den günstigsten Umständen 1 CC. Wasser in 27 Secunden. Die Verdampfung erfordert daher nach dem alten Verfahren gegen 8 Stunden, nach dem neuen 18 Minuten. Die bisher auf Filtriren, Auswaschen, Trocknen und Abdampfen insgesammt verwandte Zeit von 14 bis 15 Stunden verkürzt sich also auf 32 Minuten.

Mit diesem Resultate stimmen die Erfahrungen vollkommen überein, welche ich im Laboratorium, wo die neue Filtrirmethode seit einem halben Jahre allgemein befolgt wird, gemacht habe. Es hat sich gezeigt, dafs in derselben Zeit, welche sonst eine einzige Analyse in Anspruch nahm, jetzt durchschnittlich deren drei bis vier ausgeführt werden können.

Ein anderer Vortheil, der nicht hoch genug angeschlagen werden kann, ergiebt sich aus der eigenthümlichen Beschaffenheit der unter so hohen Druckdifferenzen filtrirten Niederschläge. Durch das bisher unerläfsliche Aufrühren des Filterinhalts leidet besonders bei Anwendung von heifsem Wasser die Festigkeit der Filter in einer Weise, die nicht selten selbst unter den Händen geübter Arbeiter eine Beschädigung des Papiers und aufserdem noch den Uebelstand zur Folge hat, dafs der Niederschlag mit abgespritzten Papierfasern verunreinigt wird. Bei den Hydraten vieler dreisäuriger Oxyde, wenn dieselben zu einer weiteren Trennung wieder in Säuren gelöst werden, hindern diese Fasern, ähnlich wie Weinsäure, eine vollständige Ausscheidung bei späteren Fällungen, so dafs z. B. bei der Trennung des Eisenoxyds von Thonerde die letztere nicht selten eisenhaltig wird und bei

der Ausscheidung mit Schwefelammonium eine schwarze Färbung zeigt. Die unter hohem Druck benutzten Filter gewinnen dagegen bedeutend an Dichte und Festigkeit, so dafs selbst bei grobem grauem Löschpapier jene Verunreinigung nicht zu befürchten ist und man die Filter unmittelbar nach dem Ablauf der Flüssigkeit schon halb trocken aus dem Trichter entfernen kann. Selbst die schleimigsten Substanzen, wie Eisenoxydhydrat, Thonerde u. s. w. liegen als eine dünne von Rissen durchzogene Schicht auf dem Papier und lassen sich unmittelbar nach beendigter Filtration so vollständig abbröckeln, dafs das darunter befindliche Papier völlig weifs und rein erscheint. Welche Vortheile sich aus diesem Umstande ziehen lassen, wenn es darauf ankommt, auf Filtern gesammelte Niederschläge zur weiteren Bearbeitung in andere Gefäfse zu übertragen, liegt auf der Hand.

Ganz unersetzliche Dienste aber leistet die Wasserluftpumpe, wo es sich darum handelt Niederschläge oder krystallinische Ausscheidungen von syrupdicken Mutterlaugen zu trennen. Auf einem Filter von grobem grauem Löschpapier läfst sich der feste Zucker aus breiigem zähflüssigem Honig so vollständig abfiltriren, dafs man denselben als nur noch wenig gelblich gefärbte krümliche Substanz erhält, die schon durch einmaliges Umkrystallisiren aus Weingeist in kleinen blendend weifsen Nadeln dargestellt werden kann. Von besonderem Werthe ist es ferner, dafs das Volumen der Niederschläge, besonders der voluminösen schleimigen, unter dem oft eine volle Atmosphäre belragenden Drucke um das drei- bis sechsfache kleiner ist, als dasjenige, welches sie nach dem gewöhnlichen Filtriren einnehmen, so dafs drei- bis sechsmal kleinere Filter angewandt werden können und daher der Aschenrückstand drei- bis sechsmal kleiner ausfällt, als sonst.

Da die beschriebene Luftpumpe durch corrodirende Dämpfe und Gase nicht leidet, so läfst sie sich zu Filtrationen von Flüssigkeiten benutzen, welche salpetrige Säure, schwefelige Säure, rauchende Salpetersäure, Chlor, Brom, flüchtige Chloride u. s. w. enthalten. Ich bediene mich bei Darstellungen für solche Fälle einer eigenthümlichen Filtervorrichtung, welche Fig. 5 abgebildet ist. Dieselbe besteht aus einem vor der Lampe geblasenen cylindrischen Gefäfs, in dessen schwach conisch zulaufendem unterem Theile ein ungefähr 1 bis 2 Millimeter dickes, mit biegsamem langfaserigem Asbest wasserdicht eingesetztes Scheibchen von *künstlichem* Bimsstein, wie ihn die Handwerker zum Poliren benutzen, sich befindet. Dieser Apparat kann zu dem erwähnten Zwecke ganz wie die zu Druckfiltrirungen eingerichteten Trichter benutzt werden. Um die Bimssteinscheibchen leicht und in gröfserer Anzahl in Vorrath herzustellen, läfst man sich Bimssteincylinder von dem erforderlichen Durchmesser auf der Drehbank anfertigen und zersägt dieselben mit einer feinen Handsäge auf der kleinen Unterlage Fig. 6. Beim Sägen bewirkte kleine Unebenheiten beseitigt man mit einer groben Metallfeile.

Mittelst dieser Bimssteinfilter lassen sich viele Darstellungen ausführen, die auf andere Weise nicht bewerkstelligt werden können. Ich erwähne Beispielsweise nur einer, nämlich der Gewinnung zolllanger Krystalle von chemisch reiner Chromsäure, die sich mit Hülfe der beschriebenen Filtrirvorrichtung in dem Zeitraum von nur einer Stunde bequem filtriren, auswaschen und trocknen lassen. Eine Lösung von 2 Theilen sauren chromsauren Kali's in 20 Theilen Wasser scheidet, mit 10 Theilen concentrirter Schwefelsäure versetzt, nach 24 Stunden lange, fast demantglänzende Nadeln von wasserfreier Chromsäure aus. Die nach dem Abtropfen der Mutterlauge auf das Bimssteinfilter Fig. 5 gebrachten Krystalle lassen sich mittelst der Wasserluftpumpe mit sehr wenig

rauchender Salpetersäure, die keine Untersalpetersäure enthalten darf, in wenigen Minuten vollständig auswaschen. Verschliefst man darauf die obere Mündung der Röhre Fig. 5 mit einem Caoutchoucstöpsel, in welchem sich ein Chlorcalciumrohr befindet, und erhitzt man die Röhre mittelst der über dieselbe gesteckten Kupferblechhülse durch eine oder zwei auf die Arme gehängte Lampen auf 60° C. bis 80° C., während man mit der Wasserluftpumpe einen durch ein Chlorcalciumrohr getrockneten Luftstrom durch die Krystalle saugt, so erhält man die Säure in völlig trockenen, grofsen, glänzenden Krystallen frei von allen Verunreinigungen.

Ich habe die Erfahrung gemacht, dafs 5 bis 6 Wasserluftpumpen, die keinen gröfseren Raum einnehmen, als eben so viele an der Wand hängende Barometer, und deren jede mit Einschlufs der Bleiröhren mit einem Kostenaufwande von etwa 8 Thalern herzustellen ist, für ein Laboratorium von 50 bis 60 Arbeitenden ausreichen. Verzichtet man auf eine Benutzung der Pumpen zum Zwecke der Abdampfungen im luftleeren Raume, wozu sie sich ganz besonders eignen, so genügt schon eine Fallhöhe von 10 bis 15 Fufs, um die Filtrationen nach dem beschriebenen System ausführen und die Filter ohne vorheriges Trocknen sogleich verbrennen zu können.

Zum Zwecke der Filtrationen kann man sogar die Luftpumpe ganz entbehren. Jeder Apparat, durch welchen sich eine Druckdifferenz von etwa einer viertel Atmosphäre bequem hervorbringen läfst, genügt schon. Vortreffliche Dienste leistet z. B. die einfache, häufig in meinem Laboratorium benutzte Vorrichtung Fig. 7, welche Jeder leicht sich selbst herstellen kann, a a, sind zwei gleich grofse, etwa 2 bis 4 Liter fassende, dicht über dem Boden mit einem Hahn zur Regulirung des Wasserabflusses versehene Flaschen, deren eine a, mit Wasser gefüllt ist. Wird a, möglichst hoch,

z. B. auf das Repositorium des Arbeitstisches, a möglichst tief, z. B. auf den Fufsboden gestellt, so bewirkt das bei geöffneten Hähnen durch das Caoutchoucrohr c abfliefsende Wasser eine Luftverdünnung in der oberen Flasche. Um die dadurch gewonnene, gegen $0^m,2$ Quecksilberhöhe betragende Druckdifferenz zum Filtriren zu benutzen, braucht man nur die obere Flasche mit dem Filtrirkolben durch ein Caoutchoucrohr in Communication zu setzen. Ist das Wasser abgelaufen, so genügt es einfach die obere Flasche an die Stelle der unteren und die untere an die Stelle der oberen zu setzen, um den Apparat von Neuem benutzen zu können. Schon ein geringerer Druck als $0^m,2$ genügt, um die Filter so ausgesogen zu erhalten, dafs sie unmittelbar aus dem Trichter in den Platintiegel gebracht und verbrannt werden können. Was man selbst durch diese einfache Vorrichtung an Zeitersparnifs erreichen kann, läfst sich aus folgendem mit derselben Chromoxydlösung wie früher angestellten Versuche entnehmen.

XI.

Ueberspülen mit 14 CC. Wasser und Ablaufenlassen	14′
Einziger Aufgufs mit 26 CC. Wasser .	7′
Niederschlag trocken gesogen . . .	4′
Gesammtzeit des Auswaschens .	25′
Gewicht des Niederschlags . .	0,2435 Grm.
Menge des Waschwassers	40 CC.
Manometer stieg auf	$0^m,184$ Quecksilberdruck.

Dieser Chromoxydgehalt von 0,2435 Grm. weicht von dem früher als Mittel aus sechs Versuchen zu 0,2436 Grm. gefundenen nur um 0,0001 Grm. ab und zeigt, dafs schon bei $0^m,184$ Quecksilberdruck durch einmaligen Aufgufs von 26 CC. Wasser die Auswaschung eine vollständige war und die Dauer der Filtration im Vergleich mit der oben bei $0^m,53$ bis $0^m,572$

Druckdifferenz zu 12 bis 14 Minuten gefundenen bei der Druckdifferenz $0^m,184$ nur auf 25 Minuten, also ungefähr auf das Doppelte sich verlängert. Die Abkürzung der oben als Beispiel gegebenen Analyse des chromsauren Kali's von 14 Stunden auf 32 Minuten, verkürzt sich daher für den vorliegenden Fall von 14 Stunden auf 44 Minuten.

Das Auswaschen mittelst zweier in verschiedenem Niveau aufgestellter Flaschen ist besonders Anfängern bei der qualitativen Analyse zu empfehlen. Der Untersuchende bedarf dabei nur eines einzigen Trichters, ist gezwungen sorgfältig und reinlich zu arbeiten und sieht sich für das von Zeit zu Zeit erforderliche Umstellen der Flaschen reichlich entschädigt durch eine das vier- bis sechsfache betragende Ersparung an Zeit und Arbeit.

Die beschriebene Wasserluftpumpe dürfte in den chemischen Laboratorien bald eins der unentbehrlichsten Instrumente werden. Sie bietet nicht blofs zum Filtriren und zur Herstellung der zu Abdampfungen nöthigen luftverdünnten Räume das bequemste Mittel dar, sondern gestattet noch besondere Anwendungen, zu denen weder eine gewöhnliche, noch eine Quecksilberluftpumpe tauglich ist. So kann man mit Hülfe derselben jedes fertige Thermometer mit grofser Genauigkeit calibriren, und Spannkraftscurven flüchtiger, selbst corrodirender Stoffe, wie Brom, Chromoxychlorid u. s. w. nach einem höchst einfachen Verfahren bestimmen, welche kaum mehr Zeit und Arbeit in Anspruch nimmt, als gewöhnliche Kochpunktsbestimmungen.

Ich werde auf diese Anwendung des Instrumentes in einer anderen Mittheilung zurückkommen.

Beiträge zur Kenntnifs der Citronsäure;

von *Hermann Kämmerer.*

(Hierzu Tafel IV.)

I.

Die vorliegende Untersuchung verdankt dem Wunsche ihr Entstehen, die Salze der Citronsäure selbst genauer kennen zu lernen, um sie mit den Salzen der Säure vergleichen zu können, die ich durch Einwirkung von Natrium auf Citronsäure erhalten habe. Sie ergab, dafs einige der Salze, die ich der neuen Säure zugehörig betrachtete, weil sie gänzlich verschieden von den bisher bekannten Salzen der Citronsäure waren, doch nur neue Arten von Salzen der Citronsäure seien, und dafs die Einwirkung von Natrium auf Citronsäure keineswegs so leicht und einfach verläuft, wie ich früher vermuthen mufste.

Ich behalte mir vor, in einer nachfolgenden Mittheilung über die neue Säure eingehender zu berichten, und lasse einstweilen hier einen Theil der Beobachtungen folgen, welche mir für die Kenntnifs der Citronsäure nicht ohne Interesse zu sein scheinen.

Citronsaures Natrium. — Das dreimetallische Salz erhält man durch freiwilliges Verdunsten seiner concentrirten wässerigen Lösung sehr leicht in wohlausgebildeten Krystallen, welche von Heuser *) eingehend krystallographisch untersucht wurden. Zuweilen erhielt ich dieses Salz auch in feinen seideartigen Nadeln, die concentrisch gruppirt waren, und im Gegensatze zu den gröfser ausgebildeten Krystallen, die stets als einzelne Individuen auftreten und sehr hart sind, aus sehr weicher, fast talkartiger Masse bestanden. Es lag

*) Pogg. Annalen LXXXVIII, 122.

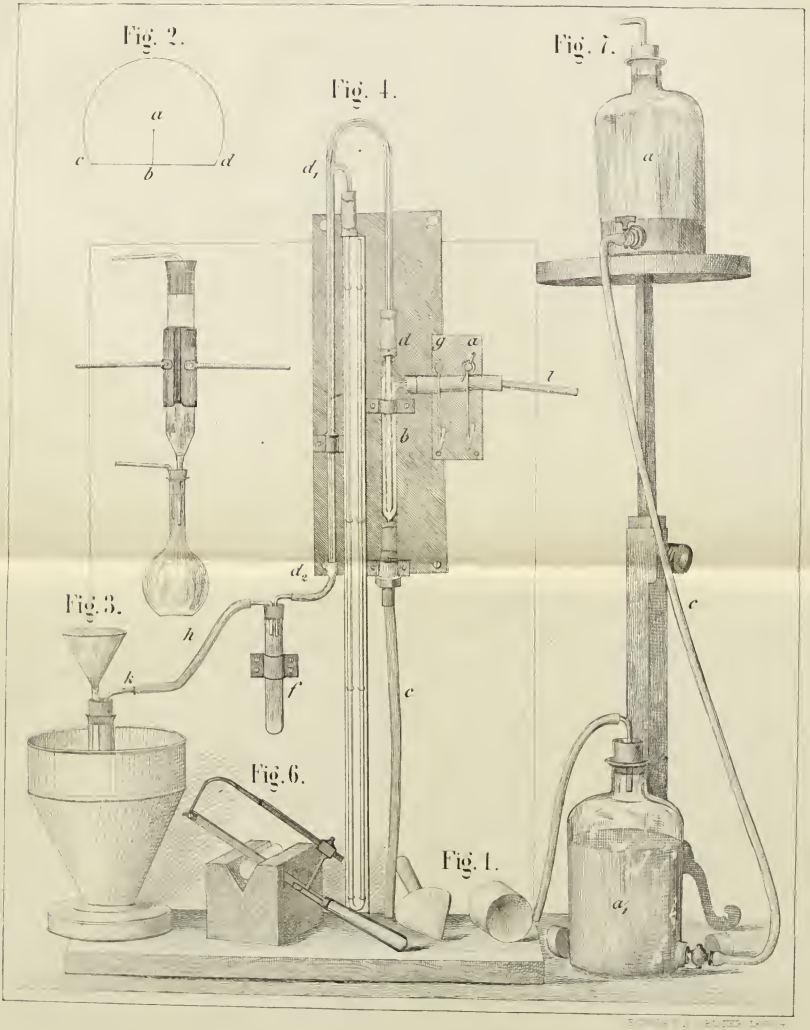
Fig. 2.
a
c
b
d
Fig. 4.
d_1
d
g
a
l
b
d_2
Fig. 7.
a
c
a_1
Fig. 3.
h
k
f
c
Fig. 6.
Fig. 1.